

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



S U O M I - F I N L A N D
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAIKU**
UTLAGGNINGSSKRIFT
 -C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 29 12 1997

99247

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08F 4/654, 10/00

(21) Patentihakemus - Patentansökaning	904603
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.09.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	19.09.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.10.91
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.09.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

27.04.90 JP 2-110214 P

(71) Hakija - Sökande

1. Toho Titanium Co., Ltd, 13-31, Konan 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Terano, Minoru, 511-3-103, Chigasaki, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan, (JP)
 2. Soga, Hirokazu, 430, Endo, Nakaimachi, Ashigarakami-gun, Kanagawa-ken, Japan, (JP)
 3. Inoue, Masuo, 1-28, Hibarigaoka, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy, Ruoholahdenkatu 8, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kiinteä katalysaattorikomponentti olefiniin polymerointiin ja
 olefinipolymerointikatalysaattori
 Fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner och en
 olefinpolymeriseringsskatalysator

(56) Viitejulkaisut - Anfördta publikationer

FI C 91264 (C 08F 2/34), FI C 92837 (C 08F 10/04), EP A 322798 (C 08F 10/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka valmistetaan erityisissä olosuhteissa saattamalla ftaloyylikloridi reagoimaan 80 - 125 °C:ssa reaktiotuotteen kanssa, joka on saatu suspendoimalla di- etoksimagnesiumia alkyylibentseeniin ja saattamalla suspensio kontaktiin titaanitetrakloridin kanssa, pesemällä tulokseksi saatu kiinteä materiaali alkyylibentseenilä, saattamalla kiinteä materiaali reagoimaan alkyylibentseenin läsnäollessa titaanitetrakloridin kanssa muodostamaan kiinteän aineen, ja toistamalla kiinteällä aineella 2 - 4 kertaa seuraavat vaiheet (1), (2), (3) ja (4) käsittävä menetelmä: (1) kiinteä aine pestää alkyylibentseenilä, (2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin, (3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin kanssa, ja

(4) poistetaan reaktioseoksesta nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, samoin kuin olefinipolymerointikatalysaattoria, joka sisältää (A) edellä näitettyä kiinteää katalysaattorikomponenttia, (B) erityistä piyhdistettä ja (C) erityistä organoalumiiniyhdistettä. Tällä katalysaattorilla on olemassa oleviin olefinipolymerointikatalysattoreihin verrattuna äärimmäisen korkeaa katalyyttisen suorituskyvyn taso polymerointiaktiivisuudessa, stereospesifisessä suorituskyvyyssä ja aktiivisuuden kestossa, ja se sallii stereosäädöllisten olefinipolymereiden valmistuksen äärimmäisen suurella saannolla mitäköiellä jäännöstuhkalla.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Uppfinningen avser en fast katalysatorkomponent, som framställs under speciella konditioner genom att omsätta ftaloyldiklorid vid 80 - 125 °C med en reaktionsprodukt, som har erhållits genom att suspendera dietoximagnesium i en alkylbensen och föra suspensionen i kontakt med titantetraklorid, genom att tvätta det resulterade fasta materialet med en alkylbensen, att omsätta det fasta materialet i närvärv av en alkylbensen med titantetraklorid för att bilda ett fast ämne, och genom att upprepa med det fasta ämnet 2 - 4 gånger ett förfarande omfattande följande steg (1), (2), (3) och (4):

- (1) det fasta ämnet tvättas med en alkylbensen,
- (2) det fasta ämnet suspenderas i en alkylbensen,
- (3) den resulterade suspensionen förs i kontakt med titantetraklorid, och
- (4) från reaktionsblandningen tas bort flytande ämne så långt som möjligt, likaså som en polymeriseringskatalysator för olefin innehållande (A) den ovan definierade fasta katalysatorkomponenten, (B) en speciell kiselförening och (C) en speciell organoaluminiumförening. Denna katalysator har jämfört med existerande olefin-polymeriseringskatalysatorer en ytterst hög katalytisk prestanda i polymeriseringsaktivitet, stereospecifik prestanda och hållbarhet av aktivitet, och den möjliggör framställningen av stereoreguljära olefinpolymerer med ytterst högt utbyte med ett obetydligt återstående askainnehåll.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Kiinteä katalysaattorikomponentti olefinien polymerointiin ja olefininpolymerointikatalysaattori - fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner och en olefinpolymeriseringskatalysator

5

Tämä keksintö koskee hyvän suorituskyvyn omaavaa kiinteää katalysaattorikomponenttia ja olefininpolymerointikatalysaattoria, jossa tätä käytetään. Erityisemmin keksintö koskee kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka on johdettu dietoksimagnesiumista, titaanitetrakloridista ja ftaloyylidikloridista alkyylibentseenin läsnäollessa erityisen menetelmän mukaisesti, ja olefininpolymerointikatalysaattoria, joka sisältää kiinteää katalysaattorikomponenttia, erityistä piiyhdistettä ja erityistä organoalumiiniyhdistettä, jolloin katalysaattorilla voi olla erittäin suuri polymerointiaktiivisuus yhdistetynä suureen stereospesifisen suorituskyvyn kanssa ja joka katalysaattori tuottaa suurella saannolla stereosäännöllisiä olefinipolymerejä, jotka ovat olennaisen vapaita jäännöskloorista.

20 Aikaisemmin on ehdotettu joukkoa kiinteitä katalysaattorikomponentteja olefinien polymerointiin, tai olefininpolymerointikatalysaattoreita, jotka sisältävät kiinteitä katalysaattorikomponentteja, jolloin kiinteät katalysaattorikomponentit koostuvat dialkoximagnesiumtitaanitetrakloridista ja elektroninluovuttajasta. Sellaisia kiinteitä katalysaattorikomponentteja ja olefininpolymerontikatalysaattoreita, jotka sisältävät kiinteitä katalysaattorikomponentteja, on kuvattu esimerkiksi nähtäväksi pannuissa JP-patentihakemuksissa Sho. 55-152710 (US-patentijulkaisu 4414132), 52-58076, 53-2580, 57-63309, 30 61-197607, ja vastaavissa.

Näissä viitteissä esitettyjen menetelmien mukaisesti valmistetujen kiinteiden katalysaattorikomponenttien ei kuitenkaan voida sanoa olevan tyydyttäviä käytettäessä olefinien polymerointiin kaikissa ominaisuuksissa (1) polymerointiaktiivisuus

(2) stereosäännöllisten polymeerien saanto ja (3) polymerointiaktiivisuuden kestävyys.

Tämän keksinnön keksijä on nähtäväksi pannussa JP-patenttihake-
5 mukcessa Hei. 1-315406 jo ehdottanut olefiinipolymerointikata-
lysaattoria, joka sisältää (A) kiinteää katalysaattorikompo-
nentia, joka on valmistettu saattamalla dietoksimagnesium
alkyylibentseeniin suspendoimisen jälkeen kontaktiin titaani-
tetrakloridin kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuh-
10 teena alkyylibentseeniin nähden, lisäämällä tulokseksi saatuun
reaktiotuotteeseen ftaloyylidikloridia lämpötilassa 80 - 125°C
reaktioseoksen muodostamiseksi, pesemällä saatu kiinteä aine
alkyylibentseenillä, ja saattamalla kiinteä aine reagoimaan
alkyylibentseenin läsnäollessa titaanitetrakloridin kanssa
15 määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentsee-
niin nähden, (B) erityistä piiyhdistettä ja (C) organoalumiini-
yhdistettä, ja onnistui tuottamaan kiinteän katalysaattorikom-
ponentin, jolla voi olla hyvä suorituskyky polymerointiaktiivi-
suudessa, aktiivisuuden kestossa ja stereosäännöllisten poly-
20 meerien saannossa.

Olefiinipolymerointialalla tekniikan tasolla vaaditaan kuiten-
kin sellaista katalysaattoria, jolla on suurempi polymerointi-
aktiivisuus samalla, kun säilytetään stereosäännöllisten poly-
25 meerien korkea saanto. Tällaisissa olosuhteissa on edelleen
suuri tarve kehittää uusi kiinteä katalysaattorikomponentti ja
uusi olefiininpolymerointikatalysaattori, jotka tyydyttävät
äskettäin esitetyn vaatimuksen olefinien polymeroinnin hyvästä
suorituskyvystä teollisuudessa.

30

Niinpä keksinnön kohde on olefiininpolymerointitakalysaattorei-
ta varten tarkoitettu uusi kiinteä katalysaattorikomponentti,
jolla on erittäin hyvä suorituskyky polymerointiaktiivisuudessa
ja stereospesifisyyssominaisuudessa.

35

eksinnön toinen kohde on olefininpolymerointikatalysaattoreita varten tarkoitettu uusi kiinteä katalysaattorikomponentti, joka voidaan valmistaa sarjalla erityisiä käsittelyjä, jotka ovat tekniikan tasolla odottamattomia.

Edelleen eräs keksinnön kohde on uusi olefininpolymerointikatalysaattori, jolla on erittäin suuri kestävän katalyyttisen suorituskyvyn taso polymerointiaktiivisuudessa ja polymeerien stereospesifisyyssominaisuudessa.

10

Edelleen keksintö koskee uutta olefininpolymerointikatalysaattoria, joka tyydyttää kaikki tekniikan tason vaatimukset.

Tämän keksinnön muut - ja lisäkohteet, ominaispiirteet ja edut 15 ilmenevät täydellisemmin seuraavasta kuvauksesta.

Tuloksena keksijöiden edelleen suorittamasta laajaperäisestä tutkimuksesta uuden olefininpolymerointikatalysaattorin kehit- 20 tämiseksi, joka tyydyttää kaikki tekniikan tason vaatimukset,

on nyt keksitty, että katalyyttistä suorituskykyä polymerointiaktiivisuuden, polymeerien stereospesifisyyssominaisuuden ja aktiivisuuden keston mukaan lukien voidaan edelleen parantaa 25 käsittelymällä kiinteä aine, joka on saatu saattamalla dietoksimagnesium reagoimaan alkyylibentseenin läsnäollessa ftaloyy- 30 lidikloridin ja titaanitetrakloridin kanssa, toistuvalla ti- taanitetrakloridikäsittelyllä alkyylibentseenin läsnäollessa erityisissä olosuhteissa, jolloin muodostuu uusi kiinteä katalysaattorikomponentti, ja yhdistämällä kiinteä katalysaattori- komponentti erityisen piyhdisteen ja erityisen organoalumiini- 35 yhdisteen kanssa uuden olefinipolymerointikatalysaattorin muodostamiseksi. Tämä keksintö on toteutettu edellä esitettyjen havaintojen pohjalta.

Tämän keksinnön yhden suoritusmuodon mukaisesti annetaan käyt- 35 töön olefinien polymerointiin tarkoitettu kiinteä katalysaattorikomponentti, joka on valmistettu sarjalla vaiheita:

(1) dietoksimagnesium (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
(2) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitetra
rakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuh-
teena alkyylibentseeniin (b) nähden,

5 (3) saatun seokseen lisätään ftaloyylidikloridia (d) lämpöti-
lassa alueella 80 - 125°C ja alistetaan koko seos reaktiolle
reaktioseoksen muodostamiseksi,

(4) pidetään reaktioesta lämpötilassa edellä esitettyllä alu-
eella ajan 10 min - 10 tuntia sekoittaen,

10 (5) poistetaan reaktioesta nestemäistä ainetta niin paljon
kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä materiaali,

(6) kiinteä materiaali pestään alkyylibentseenillä ja suspen-
doidaan kiinteä materiaali alkyylibentseeniin (b),

15 (7) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitetra
rakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuh-
teena alkyylibentseeniin (b) nähden reaktioseoksen muodostami-
seksi,

(8) poistetaan tulokseksi saadusta reaktioesta mahdolli-
simman paljon nestemäistä ainetta, jolloin saadaan kiinteä

20 aine, ja

(9) toistetaan kiinteällä aineella 2 - 4 kertaa seuraavista
vaiheista (9-1), (9-2), (9-3) ja (9-4) koostuva menetelmä:

(9-1) kiinteä aine pestään alkyylibentseenillä,

(9-2) suspendoidaan kiinteä aine alkyylibentseeniin (b),

25 (9-3) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaani-
tetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuus-
suhteenä alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reak-
tioseos, ja

(9-4) poistetaan reaktioesta mahdolliimman paljon neste-

30 mäistä ainetta, jolloin saadaan kiinteä aine.

Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesti annetaan käyttöön
olefiininpolymerointikatalysaattori, joka sisältää:

35 (A) patenttivaatimuksen 1 mukaisen kiinteän katalysaattorikom-
ponentin,

(B) yleisen kaavan I mukaista piiyhdistettä:

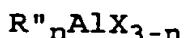


(I)

5 jossa R on ryhmä joukosta alkyyli, sykloalkyyli, aryyli ja vinyyli, R' on alkyyli, ja m on kokonaisluku, joka toteuttaa suhteen $0 \leq m \leq 3$, sillä ehdolla, että kun m on 2 tai 3, useat ryhmät R voivat olla samoja tai erilaisia, ja kun R on alkyyli, R voi olla sama, kuin R', ja

10

(C) yleisen kaavan II mukaista organoalumiiniyhdistettä:



(II)

15 jossa R'' on alkyyli, X on halogeniatomi ja n on kokonaisluku 1 - 3, sillä ehdolla, että kun n on 2 tai 3, usea R'' voi olla identtinen tai erilainen.

Tässä keksinnössä erityiset tässä määritellyt tekijät, ts., reagoivien aineiden ja liuottimien laatujen yhdistelmä, reagoivien aineiden ja liuottimien suhde, reagoivien aineiden lisäsjärjestys järjestelmään ja lämpötila-alue ovat tärkeitä kiinteän katalysaattorikomponentin ja olefinin polymerointikatalysaattorin saavuttamiselle, joilla komponentilla ja katalyssaattorilla on odotettu hyvä suorituskyky ja katalyyttinen aktiivisuus. Jos kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritetaan määritellyn alueen ulkopuolella tai ei määritellyn lisäsjärjestyksen mukaisesti, polymerointiaktiivisuus ja stereospesifinen suorituskyky alenevat niin, että stereosäännöllisen polymeerin saanto alenee ja/tai polymeerissä olevan jäännöskloorin määrä kasvaa.

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistuksessa lähtöaineena käytetty dietoksimagnesium (a) on saatavissa kaupallisesti puhtaana reagenssina, mutta se valmistetaan helposti sinänsä tunnetulla menetelmällä ennen tosiasiassa tapahtuvaan käyttöä.

Dietoksimagnesium (a) suspendoimiseen käytetyssä alkyylibentseenissä (b) on bentseenirenkaassa 1 tai useampia suoria tai haaroittuneita alkyyliryhmiä. Alkyyliryhmässä on edullisesti 1 - 8 hiiltä. Alkyylibentseeni (b) on kaupallisesti yleisesti saatavissa. Kuvaavia alkyylibentseenejä (b) ovat esimerkiksi tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, propyylibentseeni, isopropylibentseeni ja trimetyylibentseeni. Edullisesti käytetään tolueenia tai ksyleeniä.

10 Reagenssina käytetty titaanitetrakloridi (c) on kaupallisesti saatavissa puhtaana reagenssina.

Reagenssina käytetty ftaloyyliidikloridi (d) voidaan valmistaa ftaalihaposta esimerkiksi saattamalla se reagoimaan tionyylikloridin tai vastaavan kloorausreagenssin kanssa.

Keksinnön mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti valmistetaan erityisen menetelmän mukaisesti välttämättömistä valmistusaineista (a), (b), (c) ja (d). Ennen kaikkea dietoksimagnesiumia (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b) normaalista määärä, joka on riittävä muodostamaan valmistusaineen (a) suspension ympäristön lämpötilassa. Dietoksimagnesium (a) voidaan suspendoida helposti alkyylibentseeniin (b) käyttämällä mekanisia laitteita, kuten sekoitinta tai ultraääniväriinälaiteita. 25 Näin muodostettu suspensio saatetaan sitten kontaktiin sekoittaaen titaanitetrakloridin (c) kanssa tavallisesti ympäristön lämpötilassa. Titaanitetrakloridin (c) määärä säädetään niin, että se on alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, ja se on ainakin 1,0 g/1,0 g dietoksimagnesiumia (a). Jos edellä olevat suhteet ovat suurempia tai pienempiä kuin edellä esitettyt alueet, polymerointiaktiivisuus ja stereosäynnöllisten polymeerien saanto alenee, mutta itse polymerointi etenee ilman mitään ongelmia. Kun käsitteiltä suspension muodostamiseksi ja kontaktiin saattamiseksi valmistusaineen (c) kanssa suoritetaan ympäristön lämpötilassa yhdellä ainoalla laitteella, toimenpiteet ovat yksinkertaisia ja help-

poja, ja niillä saavutetaan taloudellisia etuja. Sitten näin
saatu reaktiotuote kuumennettiin lämpötilaan 80 - 125°C, ja
siihen lisättiin määräty määrä ftaloyylidikloridia (d). Ftalo-
yylidikloridia käytetään tavallisesti määrä 0,01 - 0,5 ml/1,0 g
5 dietoksimagnesiumia (a). Seosta sekoitettiin samalla, kun läm-
pötila pidettiin 80 - 125°C:ssa. Reaktiota jatketaan, kunnes se
on edennyt loppuun. Tavallisesti aika 10 min - 10 tuntia on
riittävä reaktion loppuun suorittamiseen. Jos lämpötila laskee
alle 80°C:n, vaikutetaan haitallisesti polymeerin irtotiheyteen
10 ja stereosäädöllisen polymeerin saantoon. Reaktiolämpötilan
yläraja asetetaan titaanitetrakloridin kiehumispisteen
huomioonottaen. Reaktion edettyä loppuun tulokseksi saatu kiin-
teä materiaali erotetaan reaktionesteestä niin pitkälle kuin
mahdollista dekantoimalla, suodattamalla imupullolla tai vas-
15 taavalla tavalla ja pestäään sopivalla määräällä alkyylibentsee-
niä, joka voi olla identtistä erilaista verrattuna alkyylibent-
seeniin (b), jota käytettiin dietoksimagnesiumin (a) suspensiön
muodostamiseen. Kiinteän materiaalin pesun lämpötilalle ei ole
olemassa erityisiä rajoituksia. Ennen pesua alkyylibentseenillä
20 kiinteä materiaali voidaan pestää alustavasti millä hyvänsä
sopivalla inertillä orgaanisella liuottimella, joka on muu,
kuin alkyylibentseeni. Edullisia esimerkkejä inertistä orgaani-
sesta liuottimesta on mm. bentseeni ja alifaattiset hiilivedyt,
kuten n-heptaani.

25

Pesukäsittelyn jälkeen kiinteä aine saatetaan reagoimaan alky-
libentseenin (b) läsnäollessa edelleen titaanitetrakloridin (c)
kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteenä alkyli-
bentseeniin (b) nähden. Tämän reaktion reaktiolämpötilan suh-
30 teen ei ole olemassa erityisiä rajoituksia, mutta reaktio suo-
ritetaan edullisesti lämpötila-alueella 80 - 125°C ajan 10 min
- 10 tuntia. Edullinen lämpötila-alue tälle reaktiolle valitaan
sopivasti tähän reaktioon käytetyn alkyylibentseenin (b) lajin
suhteen.

35

Pääosin alkyylibentseenistä koostuva nestemäinen aine poistetaan reaktiotuotteesta niin pitkälle kuin mahdollista sopivalla tavalla, kuten dekantoimalla tai imupullolla suodattamalla jolloin saadaan kiinteä aine. Seuraavaksi tällä kiinteällä aineella toistetaan 2 - 4 kertaa menetelmällä, joka koostuu seuraavista vaiheista:

- (1) kiinteä aine pestäään alkyylibentseenillä,
- (2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
- (3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määärässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteen alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktiosos, ja
- (4) poistetaan reaktioseoksesta nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine.

15

Verrattaessa tämän keksinnön mukaista tapausta, jossa edellä oleva vaiheista (1) - (4) koostuva menetelmä toistetaan 2 - 4 kertaa, tapauksen kanssa, jossa ei suoriteta edellä kuvattua menetelmää, kuten nähtäväksi pannussa JP-patentihakemukseissa 20 Hei. 1-315406 ja tapauksen kanssa, jossa edellä oleva menetelmä suoritetaan vain kerran, havaitaan, että kiinteän katalysaattorikomponentin polymerointiaktiivisuus tapauksessa, jossa sitä käytetään katalysaattorina olefinien polymerointiin, on erittäin paljon suurempi tapauksessa, jossa edellä oleva vaiheista 25 (1) - (4) koostuva menetelmä toistetaan 2 - 4 kertaa. Jos menetelmä toistetaan useampia, kuin 4 kertaa, ei polymerointiaktiivisuuden edelleen lisääntymistä ole odotettavissa, ja aktiivisuus voi pikemminkin alentua.

30 Kautta kiinteän katalysaattorikomponentin valistusvaiheiden, alkyylibentseenin (b), jota ensin käytetään dietoksimagnesiumin (a) suspension muodostamiseen, tulisi olla identtinen alkyylibentseenin (b) kanssa, jota toiseksi käytetään reaktioon titaanitetrakloridin kanssa tai käytetään kolmanneksi kiinteän matrialin tai kiinteän aineen suspension valmistamiseen, niin pitkälle, kuin symboli "(b)" liittyy alkyylibentseeniin. Tässä 35

mielessä on edullista, että alkyylibentseeni, jota käytetään lähinnä kiinteän materiaalin tai aineen pesuun, on identtinen alkyylibentseenin (b) kanssa, ajatellen liuottimen talteenottoa käsittelyn jälkeen.

5

Lämpötila kiinteän aineen pesussa alkyylibentseenillä on edullisesti alueella 90°C - alkyylibentseenin kiehumispiste, vaikkei pesulämpötilassa ole olemassa rajoitusta, kuten edellä kuvataan.

10

Sarja näitää käsittelyjä kiinteän katalysaattorikomponentin valmistuksessa suoritetaan tavallisesti määritellyssä reaktorissa, joka on varustettu sekoittimella ja laitteella reaktorin kuumentamiseksi ja jäähdyttämiseksi ulkoisesti ja ilman ja kosteuden puuttuessa kiinteän katalysaattorikomponentin laadun huononemisen estämiseksi. Niinpä on sopivaa korvata reaktorin ilma typellä.

Lopulta saatua kiinteää katalysaattorikomponenttia voidaan tarvittaessa pestä edelleen inertillä orgaanisella liuottimella, kuten n-heptaanilla. Kiinteää katalysaattorikomponenttia käytetään sellaisenaan olefininpolymerointikatalysaattorin valmistukseen, tai se voidaan varastoida kuivassa tilassa, märässä tilassa tai inertissä orgaanisessa liuottimessa pidennetyn ajan sen katalyyttisen suorituskyvyn alenematta.

Näin valmistettu kiinteää katalysaattorikomponentti (A) yhdistetään yleisen kaavan I mukaisen piyhdisteen (B) ja yleisen kaavan II mukaisen organoalumiiniyhdisteen (C) kanssa tämän keksinnön mukaisen olefininpolymerointikatalysaattorin valmistamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisen yleisen kaavan I mukainen piyhdiste (B) voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti vastaavista lähtöaineihista. Tässä yhdisteessä oleva alkyyliryhmä voi olla suoraketjuinen tai haarautunut, ja siinä

on yleensä 1 - 8, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia. Edullisia esimerkkejä alkyylistä ovat mm. metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, n-butyli ja isobutyli. Sykloalkyyliissä on yleensä 5 - 8, edullisesti 5 - 6 hiiliatomia. Edullisia esimerkkejä 5 sykloalkyylistä ovat mm. syklopentyli ja sykloheksyyli. Aryyliryhmä on yleensä mm. fenyli tai naftyyli, jossa voi olla 1 tai useampia rengassubstituenteja. Kuvaavia sellaisia aryyliryhmiä ovat fenyli, tolyli, ksylyli ja naftyyli. Kun m on 0, piyhdiste on tetra-alkoksisilaani, jossa 4 alkoksiryhmää voi-10 vat olla samat tai erilaiset. Kun m on 2, 2 ryhmää R ja 2 ryhmää R' voivat olla vastaavasti samat tai erilaiset. Kun m on 1 tai 3, 2 ryhmää R tai 3 ryhmää R' voivat vastaavasti olla samat tai erilaiset. Useat ryhmät R tai R' ovat edullisesti identtisää piyhdisteen valmistamisen helppouden vuoksi.

15 Niinpä edullisia piyhdisteitä ovat mm. tetra-alkoksisilaani, alkyylialkoksisilaani, fenylialkoksisilaani, fenylialkyylialkoksisilaanit, sykloalkyylialkoksisilaanit, sykloalkyyli-alkyylialkoksisilaanit, sykloalkyylifenylialkoksisilaanit, sykloalkyylialkyylifenylialkoksisilaanit ja vastaavat silaanit, joissa joko alkyyli-, sykloalkyyli- ja fenylyiryhmiä on korvattu vinylyiryhmällä. Kuvaavia tetra-alkosisilaaneja ovat esimerkiksi tetrametoksisilaani, tetraetoksisilaani, tetrapropoksisilaani ja tetrabutoksisilaani. Kuvaavia alkyylialkoksisilaaneja 20 ovat esimerkiksi trimetoksietyylisilaani, trimetoksimetyylisilaani, dimetyyliidimetoksisilaani, trietyyliometoksisilaani ja trimetyyliometoksisilaani. Kuvaavia alkyylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi trimetoksietyylisilaani, trimetoksimetyylisilaani, trietoksimetyylisilaani, etyylitrietoksisilaani ja etyylitri-25 isopropoksisilaani. Kuvaavia fenylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi fenyylitrimetoksisilaani, fenyylitrietoksisilaani, fenyylitripropoksisilaani, fenyylitri-isopropoksisilaani, difenyylidimetoksisilaani, difenyylidietoksisilaani ja trifenyylimetoksisilaani. Kuvaavia sykloalkyylialkoksisilaaneja ovat 30 esimerkiksi sykloheksyylitrietoksisilaani, disyklopentyylidimetoksisilaani ja trisykloheksyylietoksisilaani. Näiden yhdistei-

den lisäksi esimerkkejä piyhdisteestä ovat mm. fenyli(metyyli)dimetoksisilaani, sykloheksyyli(etyyli)fenyli metoksisilaani, disykloheksyylidietoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyli(dimetyyli)metoksisilaani ja vinyli(sykloheksyyli)-5 metyylimetoksisilaani. Voidaan käyttää myös näiden piyhdisteiden seosta.

Yleisen kaavan II mukainen organoalumiiniyhdiste (C) on kaupallisesti saatavissa puhtaana reagenssina, mutta se voidaan valmistaa sinänsä tunnetuilla menetelmillä ennen sen tosiasiallista käyttöä. Tässä yhdisteessä oleva alkyyliryhmä voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut, ja siinä on yleensä 1 - 8, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, halogeniatomin ollessa edullisesti kloori- tai bromiatomi. Siten organoalumiiniyhdisteitä ovat mm. 15 trialkyyrialumiini, dialkyyrialumiinihalogenidi ja alkyylialumiinidihalogenidi, samoin kuin näiden alumiiniyhdisteiden seos. Edullisia esimerkkejä organoalumiiniyhdisteestä ovat mm. trietylialumiini, tripropyyrialumiini, tri-isopropyyrialumiini, tributyyrialumiini, tri-isobutyyrialumiini, dietylialumiini-20 kloridi, dietylialumiinibromidi, di-isopropyyrialumiinikloridi, dibutyyrialumiinikloridi, etyyrialumiinidikloridi, propyyrialumiinidikloridi ja butyyrialumiinikloridi. Erityisen edullisia ovat trialkyyrialumiinit, trietylialumiinin ja tri-isobutyyrialumiinin ollessa edullisimpia.

25 Katalysaattorin valmistuksessa organoalumiiniyhdistettä (C) käytetään määrä 1 - 1000, edullisesti 10 - 500 ilmoitettuna moolisuhteenä kiinteään katalysaattorikomponenttiin (A) sisältävään titaaniatomiin nähden. Toisaalta piyhdistettä (B) käytetään määrä 0,01 - 0,5 ilmoitettuna moolisuhteenä organoalumiiniyhdisteeseen (C) nähden. Jos organoalumiiniyhdisteen (C) määrä on alle 1 moolisuhteenä ilmoitettuna, tulokseksi saadun katalysaattorin katalysaattorisuorituskyky alenee. Toisaalta ei saavuteta lisätua, jos määrä on yli 1000 moolisuhteenä ilmoitettuna. Siten organoalumiiniyhdisteen (C) määrä ylräaja asetetaan ainoastaan taloudellisista syistä. Jos piyhdistettä (B)

käytetään määrä alle 0,01 moolisuhteenä ilmoitettuna, tulokseksi saadun polymeerin isotaktisuus alenee, ts., kiteisen polymeerin saanto alenee. Jos toisaalta piiyhdisteen (B) määrä on yli 0,5 moolisuhteenä ilmoitettuna, tulokseksi saadun kataly-
5 saattorin katalyyttisessä aktiivisuudessa muodostuu ei-toivottu ongelma.

Käsitteellä "polymerointi" tarkoitetaan tässä mitä hyvänsä polymerointityyppejä, mukaan lukien olefinien homopolymerointia ja kopolymerointia, samoin kuin mitä hyvänsä polymerointia, mm. kaasu- tai massapolymerointia ilman mitään polymerointiliuottimia, ja suspensio- tai liuospolymerointia polymerointiliuottimen läsnäollessa. Polymerointiin käytettävissä elevat olefiinit ovat C_1 - C_4 - α -olefiineja, ja ovat mm. etyleeni, propyleeni, 1-buteeni ja näiden olefinien seos. Sellaista olefinia voidaan käyttää joko kaasu- tai nestetilassa.

Olefinien polymerointi keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla voidaan suorittaa kaasu- tai massapolymeroinnin tai suspensio- tai liuospolymeroinnin tavallisen menetelmän mukaisesti. Käytetty polymerointilämpötila on tässä tapauksessa alle 200°C, edullisesti alle 100°C, polymerointipaineen ollessa alle 100 kg/cm².G, edullisesti alle 50 kg/cm².G. Nämä olosuhteet vaihtelevat yleensä olefinien tyypin ja käytetyn polymerointityypin mukaan, ja ammattimies voi valita ne sopivasti polymeroinnin eri tekijät ja satunnaiset taloudelliset ongelmat huomioon ottaen.

Yksi tämän keksinnön luonteenomaisista piirteistä on, että keksinnön mukaisen katalysaattorin avulla tuotetuilla olefinisilla polymereillä on erittäin suuri stereosäädöllisyys.

Olefinipolymerin tuottamisessa kaupallisessa mittakaavassa tuotetun polymeerin irtotiheys katsotaan hyvin suureksi tuotannon kapasiteettiongelmaksi polymerointilaitteistossa ja jälkikäsittelyissä. Tämän keksinnön toinen luonteenomainen piirre

on, että keksinnön mukainen katalysaattori antaa polymeerejä, joilla on suuri irto-ominaispaino, ja toimii tämän ongelman ratkaisemiseksi.

5 Koska tämän keksinnön mukaisella katalysaattorilla on hyvin korkea aktiivisuustaso, jota ei voitu odottaa tekniikan tasolla, voidaan katalysaattorin jäännösmäärää tulokseksi saadussa polymeerissä kontrolloida äärimmäisen alhaisen tasoon. Niinpä keksinnön toinen luonteenomainen piirre on, että jäännöskloorin 10 määrä tulokseksi saadussa polymeerissä on äärimmäisen alhainen niin, että kaikki kloorin vaikutus polymeeriin voidaan poistaa sellaisessa määrin, että kaikki tuhkanpoistokäsittelyt ovat jälkikäsittelynä täysin tarpeettomia.

15 Edelleen tämän keksinnön suuri ansio on, että odotettu aktiivisuuden aleneminen ajan kuluessa on äärimmäisen alhainen niin, että katalysaattoria voidaan käyttää edullisesti jopa sellaisessa tapauksessa, että polymerointiaika on jatkettava olefienien kopolymerointiin, jossa vaaditaan pitkää ajanjaksoa.

20 Yleensä olefinipolymeerien valmistuksessa teollisessa mittakaavassa on hyväksyttyä, että vetyä saa olla läsnä polymerointijärjestelmässä kontrolloimassa tulokseksi saadun polymeerin sulamisindeksiä. Tämän keksinnön mukainen katalysaattori saa 25 vuttaa sen merkittävän ansion, että sen katalyyttinen aktiivisuus ja stereospesifinen suorituskyky tuskin huononevat tapauksessa, jossa olefinien polymerointi suoritetaan vedyn ollessa läsnä samanaikaisesti vaikka tulokseksi saadun polymeerin sulamispiste on äärimmäisen korkea. Siten keksinnön mukainen katalysaattori edesauttaa suuresti stereosäädöllisten olefinipolymeerien valmistusta suuremmalla saannolla, joilla polymeereillä on suuri irto-ominaispaino.

30 Tätä keksintö kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin esimerkeillä ja 35 vertaavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

[Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus]

500-ml pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu sekoittimella, ja jossa oleva ilma oli korvattu riittävässä määrin typellä, lisättiin (1) 10 g dietoksimagnesiumia ja 60 ml tolueenia. Seosta sekoitettiin sen suspendoimiseksi. Tähän suspensioon lisättiin (2) 40 ml $TiCl_4$:ää ja, kun seoksen lämpötila oli korotettu $90^\circ C$:een, (3) 2,0 ml ftaloyylidikloridia. Sitten 10 seosta (4) kuumennettiin $115^\circ C$:een, ja annettiin reagoida 2 tuntia sekoittaen. Reaktion edettyä loppuun (5) kiinteä aine sai saostua, ja supernatantineste poistettiin. Tulokseksi saatu kiinteä aine (6) pestiin kahdesti 200 ml:lla tolueenia refluksoiden. Nämä pestyyn kiinteään aineeseen lisättiin tuoreeltaan 60 ml tolueenia suspension muodostamiseksi. Suspensioniin lisättiin (7) 40 ml $TiCl_4$:ää, ja seos saatettiin reagoimaan yhdessä 2 tunnin ajan $115^\circ C$:ssa sekoittaen. Tulokseksi saadussa seoksessa (8) kiinteä aine sai saostua, ja supernatantineste poistettiin. Seuraavaksi toistettiin kahdesti vaihde (9), jossa 15 kiinteä aine pestäään kahdesti 200 ml:lla tolueenia refluksoiden, suspendoidaan kiinteä aine 60 ml:aan tolueenia suspension valmistamiseksi, suspensioon lisätään 40 ml $TiCl_4$:ää ja seos saatetaan reagoimaan yhdessä $115^\circ C$:ssa 2 tunnin ajan sekoittaen, ja annetaan seoksessa olevan kiinteän aineen sitten saostua 20 ja poistetaan supernatantineste. Tämän jälkeen tulokseksi saatu kiinteä aine pestiin 10 kertaa kulloinkin 200 ml:lla n-heptaania, jota pidettiin $40^\circ C$:ssa. Nämä saadun kiinteän katalysaattorikomponentin titaanipitoisuus mitattiin, jolloin pitoisuus määritettiin 2,00 paino-%:ksi.

30

[Polymerointi]

2,0-l autoklaaviin, joka oli varustettu sekoitinlaitteella, ja jossa oleva ilma oli korvattu riittävästi typellä, lisättiin 200 mg trietyylialumiinia, 45 mg sykloheksyyylimetyylidimetoksisilaania ja 3,0 mg edellä valmistettua katalysaattorikomponenttia. Sitten autoklaaviin lisättiin 1,8 l kaasumaista vetyä

ja 1,4 l nesteytettyä propyleeniä, ja seosta pidettiin 30 min 70°C:ssa propyleenin polymeroitumisen aikaansaamiseksi. Polymeroinnin edettyä loppuun tulokseksi saatu polymeri kuivattiin 80°C:ssa alennetussa paineessa, ja saadun polymeerin määrä 5 grammoina merkittiin mielivaltaisesti (A):ksi. Tätä polymeria uutettiin 6 tunnin ajan kiehuvalta n-heptaanilla, jotta saatasiin n-heptaaniin liukenevaton polymeri, ja tämän polymeerin määrä merkittiin mielivaltaisesti (B):ksi.

10 Polymerointi aktiivisuus (C) kiinteää katalysaattorikomponentia kohden lasketaan seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$15 \quad (C) = \frac{(A) \text{ (g)}}{\text{kiinteän katalysaattorikomponentin määrä (g)}}$$

Kiteisen polymerin kokonaismäärä (D) lasketaan seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$20 \quad (D) = \frac{(B)}{(A)} \times 100 \text{ (\%)}$$

25 Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1, jossa (E) edustaa tulokseksi saadussa polymerissä olevan jäännöskloorin määrää, (F) tuloskesi saadun polymerin sulamisindeksiä (MI) ja (G) tulokseksi saadun polymerin irto-ominaispainoa.

Esimerkki 2

30 Suoritettiin koe samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla kiinteän katalysaattorikomponentin valmistamiseksi paitsi, että käytettiin 2,5 ml ftaloyyliidikloridia. Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

Esimerkki 3

Suoritettiin koe samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla pait-
si, että tolueenin sijasta käytettiin sama määärä ksyleeniä.

5 Tulokseksi saadun kiinteän katalysaattorikomponentin titaanipi-
toisuus määritettiin 2,06 paino-%:ksi. Propyleenin polymeroin-
nin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kun esimer-
kissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

10 Esimerkki 4

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin sa-
malla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla paitsi, että toistotoi-
menpide (9) toistettiin kolmesti. Propyleenin polymeroinnin
15 suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä
1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

Vertaava esimerkki 1

20 Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin sa-
malla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla paitsi, että suoritettu
kohdassa (9) kuvattua toistotoimenpidettä. Propyleenin poly-
meroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin
esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

25

Vertaava esimerkki 2

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin sa-
malla esimerkissä 2 kuvatulla tavalla paitsi, ettei suoritettu
30 esimerkissä 1 kuvattua toistotoimenpidettä (9). Propyleenin
polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla,
kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa
1.

Vertaava esimerkki 3

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin samalla esimerkissä 3 kuvatulla tavalla paitsi, ettei suoritettu 5 esimerkissä 1 kuvattua toistotoimenpidettä (9). Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

10 Taulukosta 1 ilmenee, että esimerkeissä 1 - 4 saaduilla keksinnön mukaisilla kiinteillä katalysaattorikomponenteilla on huomattavasti suurempi polymerointiaktiivisuus ja myös polymeeri- 15 saanto. Lisäksi havaitaan, että kiehuvaan n-heptaaniin liukenevattoman stereosäädöllisen polymeerin saanto on hyvin suuri esimerkeissä 1 - 4 saaduilla polymeereillä samalla, kun esimerkeissä 1 - 4 saadun polymeerin jäännösklooripitoisuus on äärimäisen alhainen verrattuna polymeereihin, jotka saatiin vertaavissa esimerkeissä 1 - 3.

20 Ymmärretään, että ammattimies voi muunnella edellä olevia edustavia esimerkkejä tämän julkaisun suoja-alan puitteissa sekä reagoivien aineiden että reaktio-olosuhteiden suhteen olennaisesti samojen tulosten saavuttamiseksi.

25 Koska voidaan tehdä tämän keksinnön paljolti erilaisia suoritusmuotoja keksinnön hengestä ja suoja-alasta poikkeamatta, on selitettävä, ettei tämä keksintö rajoitu sen erityisiin suoritusmuotoihin muuten kuin oheisissa patenttivaatimuksissa määriteltyllä tavalla.

Taulukko 1

	esimerkki				vertaava esimerkki		
	1	2	3	4	1	2	3
polymeerien kokonaismäärä (A) g	204,7	200,4	203,1	210,3	96,6	93,3	97,2
kiehuvaan n-heptaaniin liukenevattoman poly-meerin määrä (B) g	201,7	198,2	200,3	206,7	95,2	92,4	95,9
polymerointiaktiivisuus kiinteästä katalysaattorikomponenttia kohden (C)	68200	66800	67700	70100	32200	31100	32400
kiteisen polymerin kokonaisaanto (D) %	98,6	98,9	98,6	98,3	98,6	99,0	98,7
JKMnOskloorin määrä tulokseksei saadussa polymerissa (E) ppm	9	9	9	9	19	19	19
tulokseksei saadun polymerin sulamisindeksi (F)	2,9	4,0	2,7	4,3	3,8	2,7	4,7
tulokseksei saadun polymerin irtominaispaine (G)	0,42	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,44

Patenttivaatimukset

1. Kiinteä katalysaattorikomponentti olefiinien polymerointiin, joka valmistetaan sarjalla vaiheita:
 - 5 (1) dietoksimagnesiumia (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
 - (2) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhdessa alkyylibentseeniin (b) nähden,
 - 10 (3) tulokseksi saatuun seokseen lisätään ftaloyylidikloridia (d) lämpötila-alueella 80 - 125°C, ja koko reaktio käsitellään reaktioseoksen muodostamiseksi,
 - (4) reaktioseosta pidetään sekoittaen edellä esitettyllä lämpötila-alueella ajan 10 min - 10 tuntia,
 - 15 (5) reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin paljon kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä materiaali,
 - (6) kiinteä materiaali pestäään alkyylibentseenillä ja kiinteä materiaali suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
 - (7) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhdessa alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktioseos,
 - 20 (8) tulokseksi saadusta reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin paljon, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine, tunneettu siitä, että
 - 25 (9) saadulla kiinteällä aineella toistetaan 2 - 4 kertaa menehtämä, joka koostuu seuraavista vaiheista (9-1), (9-2), (9-3) ja (9-4):
 - (9-1) kiinteä aine pestäään alkyylibentseenillä,
 - 30 (9-2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
 - (9-3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuusuhdessa alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktioseos, ja
 - 35 (9-4) reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, tunnettu siitä, että titaanitetrakloridia (c) käytetään määrä ainakin 1,0 g/1,0 g dietoksimagnesiumia (a), mutta määrä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähdien.

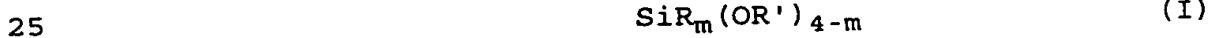
3. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, tunnettu siitä, että ftaloyylidikloridia (d) käytetään määrä 0,01 - 0,5 ml/1,0 g dietoksimagnesiumia (a).

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, tunnettu siitä, että alkyylibentseeni on joukosta tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, propyylibentseeni ja trimetyylibentseeni.

5. Olefinipolymerointikatalysaattori, tunnettu siitä, että se sisältää:

20 (A) patenttivaatimuksen 1 mukaista kiinteää katalysaattorikomponenttia,

(B) yleisen kaavan I mukaista piyhdistettä:



jossa R on joukosta alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- ja vinyyliryhmä, R' on alkyyliiryhmä, ja m on kokonaisluku, joka toteuttaa suhteen $0 \leq m \leq 3$, sillä ehdolla, että kun m on 2 tai 3, useat ryhmät R voivat olla samoja tai erilaisia, ja kun R on alkyyli, R voi olla sama, kuin R', ja

(C) yleisen kaavan II mukaista organoalumiiniyhdistettä:



jossa R" on alkyyliryhmä, X on halogeeniatomi ja n on kokonaisluku 1 - 3, sillä ehdolla, että kun n on 2 tai 3, useat ryhmät R" voivat olla identtisiä tai erilaisia.

Patentkrav

1. Fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner, som framställs med en serie steg:
 - 5 (1) dietoximagnesium (a) suspenderas i alkylbensen (b), (2) den resulterande suspensionen bringas i kontakt med titan-tetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen (b), (3) till den erhållna blandningen sätts ftaloyldiklorid (d) 10 inom temperatur-intervallet 80 - 125°C, och hela reaktionen behandlas för att bilda en reaktionsblandning, (4) reaktionsblandningen hålls under omrörning inom ovan nämnda temperatur-intervall under 10 min - 10 timmars tid, (5) ur reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket 15 som möjligt, varvid ett fast material erhålls, (6) det fasta materialet tvättas med alkylbensen och det fasta materialet suspenderas i alkylbensen (b), (7) den erhållna suspensionen bringas i kontakt med titan-tetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande 20 till alkylbensen (b), varvid en reaktionsblandning uppkommer, (8) ur den resulterande reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket som möjligt, varvid ett fast ämne erhålls, kännetrecknad därav, att 25 (9) med det erhållna fasta ämnet upprepas 2 - 4 gånger förfarandet, som består av följande steg (9-1), (9-2), (9-3) och (9-4):
 - (9-1) det fasta ämnet tvättas med alkylbensen,
 - (9-2) det fasta ämnet suspenderas i alkylbensen (b),
 - (9-3) den resulterande suspensionen bringas i kontakt med titan-tetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen (b), varvid en reaktionsblandning, uppkommer och
 - (9-4) ur reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket som möjligt, varvid erhålls ett fast ämne.

2. Fast katalysatorkomponent enligt patentkrav 1, kännetecknade därav, att titantetraklorid (c) används i en mängd av åtminstone 1,0 g/1,0 g dietoximagnesium (a), men en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen (b).

3. Fast katalysatorkomponent enligt patentkraven 1 - 2, kännetecknade därav, att ftaloyldiklorid (d) används i en mängd av 0,01 - 0,5 ml/1,0 g dietoximagnesium (a).

10

4. Fast katalysatorkomponent enligt patentkraven 1 - 3, kännetecknade därav, att alkylbensen är en ur gruppen toluen, xylen, etylbensen, propylbensen och trimetylbenzen.

15 5. Olefinpolymeriseringskatalysator, kännetecknade därav, att den innehåller:

(A) en fast katalysatorkomponent enligt patentkravet 1,

20 (B) en kiselförening enligt den allmänna formeln I:



där R är en ur gruppen alkyl-, cykloalkyl-, aryl- och vinylgrupp, R' är en alkylgrupp, och m är ett heltalet, som förverkligar förhållandet $0 \leq m \leq 3$, förutsatt, att då m är 2 eller 3, flera grupper R kan vara lika eller olika, och då R är alkyl, R kan avse det samma, som R', och

30 (C) en organoaluminiumförening med den allmänna formeln II:



där R'' är en alkylgrupp, X är en halogenatom och n är ett heltal 1 - 3, förutsatt, att då n är 2 eller 3, de flesta grupperna R'' kan vara identiska eller olika.

THIS PAGE BLANK (USPTO)